

Trabajo Fin de Grado

Formación de filosilicatos 1:1 por alteración
hidrotermal de rocas ácidas:
Transformaciones minerales y químicas.

Formation of 1:1 phyllosilicates by
hydrothermal alteration of acidic rocks:
Mineral and chemical transformations.

Autor/es

Sergio Alvira Gómez

Director/es

Blanca Bauluz Lázaro

Alfonso Yuste Oliete

Facultad de Ciencias

Año 2024

Contenido

1. Abstract.....	3
2. Planteamiento del trabajo.....	4
3. Objetivos	4
4. Metodología.....	4
4.1. Preparación de las muestras para DRX.....	6
4.2. Interpretación de los difractogramas obtenidos	6
4.3. Análisis semicuantitativo	6
4.4. Microscopía Óptica de luz transmitida	7
4.5. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)	7
5. Contexto geológico	7
6. Resultados	8
6.1. VISU.....	8
6.2. DRX.....	9
6.3. FESEM	10
7. Discusión de los resultados	17
8. Conclusions	18
9. Bibliografía.....	19

1. Abstract

This Final Degree Project shows an analysis that aims to determine the mineralogical transformations that occur when 1:1 phyllosilicates are formed from acidic rocks due to hydrothermal alteration.

1:1 phyllosilicates are formed in nature by low-temperature processes ($\leq 200^{\circ}\text{C}$), and their formation and subsequent modifications are controlled by time, temperature, burial depth and fluid/rock ratio, with dissolution-crystallization processes being those that form and transform 1:1 phyllosilicate minerals.

The chemical changes and mineral transformations that occur in the formation of 1:1 phyllosilicates through hydrothermal alteration are produced due to the alteration of rocks by hot water circulating in the Earth's crust, with the Burela kaolin deposit being a great example of these processes because it is a volcanic deposit which has undergone hydrothermal alteration, converting the granite in the area into kaolin.

This study aims to determine the mineralogical transformations that have taken place in the alteration process, as well as some chemical modifications that this alteration implies from the samples obtained from the Burela deposit.

Based on the samples obtained from the deposit and the methodology used to obtain information from these samples (interpretation of the diffractograms obtained from the samples, semi-quantitative analysis and FESEM), it has been observed how hydrothermal alteration has progressed from fresh granite to kaolin, passing through altered granite and super-altered granite.

From the data obtained from the samples, it has been observed that the fresh granites and the altered granites do not show significant changes in the mineralogical composition caused by the alteration, indicating a low activity of the hydrothermal fluid causing the hydrothermal alteration. It is only from the super-altered granites that a significant change in the mineralogical composition has been observed, indicating a higher activity of the hydrothermal fluid causing the hydrothermal alteration.

The hydrothermal alteration undergone by the samples reflects a high fluid/rock ratio and significant dissolution processes since no intermediate alterations are observed between the feldspars or quartz and kaolinite during the dissolution/crystallization processes. Kaolinite uses mica sheets as a substrate to grow since no traces of alteration are observed in the mica sheets. During alteration, partial dissolution of uranium in zircons and niobium occurs, incorporating them into the oxides formed during the alteration.

At the end, kaolinite formed present a high degree of development of the kaolinite particles, in the form of book-shaped aggregates, due to the dissolution/crystallization processes that have occurred during the alteration.

Keywords: kaolinite, granite, phyllosilicates 1:1, kaolin.

2. Planteamiento del trabajo

Los filosilicatos 1:1 se forman en la naturaleza por procesos de baja temperatura ($\leq 200^{\circ}\text{C}$), y su formación y posteriores modificaciones están controladas por el tiempo, la temperatura, la profundidad de enterramiento y la relación fluido/roca. Los procesos de disolución-cristalización que se producen en este contexto son los que forman y transforman a los minerales de los filosilicatos 1:1, siendo la relación agua/roca la que determina la cinética y el tipo de reacciones químicas que tienen lugar. Si esta relación es alta, los sólidos tienden a ser inestables y a ser disueltos, total o parcialmente. Cuando la relación agua/roca se aproxima a 1, las reacciones están dominadas por procesos de disolución incongruente, en la que ciertos elementos entran en disolución y otros permanecen en los restos de las rocas de partida (Bauluz, 2023) y esta formación se da en el ambiente sedimentario, en el hidrotermal, en la diagénesis y en el metamorfismo de muy bajo grado.

Este trabajo se va a centrar en los cambios químicos y transformaciones minerales que se producen en la formación de filosilicatos 1:1 que se producen a partir de rocas ígneas de composición ácida. En este ambiente, una asociación de minerales petrogenéticos preexistente puede ser alterada y generar una nueva paragénesis de minerales más estables en las condiciones hidrotermales de temperatura, presión y composición del fluido (Bauluz, 2023).

Para realizar este estudio, se dispone de varias muestras del yacimiento de Burela (Lugo) procedentes de sondeos, suministradas por la empresa Euroarce, en las que se observan diferentes grados de alteración hidrotermal que ha sufrido las rocas graníticas hasta la formación de caolín.

3. Objetivos

El objetivo de este trabajo es determinar y describir las transformaciones mineralógicas que han tenido lugar en el proceso de alteración, así como las modificaciones químicas que implica dicha alteración a partir de las muestras obtenidas del yacimiento de Burela.

4. Metodología

Las muestras obtenidas del yacimiento de Burela, se clasificaron en cuatro grupos: granito fresco, correspondiendo a las muestras con las siglas BU-G1 y BU-G2 (Fig. 1A y 1B); granito alterado, correspondiendo a las muestras con las siglas BU-GA1 y BU-GA2 (Fig. 1C y 1D); granito superalterado, correspondiendo a las muestras con las siglas BU-C1 y BU-C2 (Fig. 1E); y caolín, correspondiendo a las muestras con las siglas BU-CAOL1 y BU-CAOL2 (Fig. 1F).

Las observaciones y descripción de VISU sirvió para clasificar las muestras, siendo el grado de cohesión uno de los criterios para la clasificación.



Fig.1 Muestras VISU: A) y B): Granito fresco, C) y D): Granito alterado, E) Granito superalterado, F) Caolín.

Tras la clasificación de las muestras, se obtuvieron varios fragmentos de cada muestra para realizar análisis de esas muestras según dos métodos: mediante Difracción de Rayos X (DRX) y mediante microscopio electrónico de emisión de campo (FESEM). El objeto del análisis fue conocer la composición mineralógica de las muestras y caracterizar las transformaciones minerales que han tenido lugar.

4.1. Preparación de las muestras para DRX

Para preparar las muestras para DRX, en primer lugar, se molieron los fragmentos seleccionados y representativos de cada muestra en un mortero de ágata y se utilizó un tamiz de 53 micras para tamizar la muestra en seco. Posteriormente, se cuartearon las muestras, de cada una de ellas se separó una fracción alícuota de la muestra tamizada y se preparó una muestra desorientada en un portamuestras de aluminio. Tras este paso, se analizaron todas las muestras con un difractómetro de polvo marca Philips 1710 (30kV, 25mA con un cátodo de Cu con longitud de onda $K\alpha$: 1.54051 Å), utilizando el software XPOWDERX con el que se obtuvieron los difractogramas de todas las muestras.

4.2. Interpretación de los difractogramas obtenidos

La interpretación de los difractogramas se pudo llevar a cabo gracias a la aplicación de la ley de Bragg ($2d \cdot \sin \theta = n\lambda$) mediante el software mencionado anteriormente que permite determinar las distancias interplanares propias de cada mineral. Atendiendo a la intensidad de cada uno de los picos generados por este fenómeno y comparándolos con varias tablas que aparecen en el libro Selected Powder Diffraction Data for Minerals (Berry, 1974) se ha obtenido los minerales que contienen las muestras.

4.3. Análisis semicuantitativo

Con este procedimiento se consigue determinar la abundancia relativa de cada mineral en la muestra. Para ello, como se recoge en Hillier (2003), se ha de dividir la intensidad de una reflexión característica de cada mineral por el poder reflectante (RIR) del mineral. Las reflexiones y RIRs empleados han sido los recogidos en la Tabla 1, procedentes de los trabajos de Schultz (1964), Barahona (1974), Hillier (2000) y Smith et al. (2000), siguiendo las indicaciones de Hillier (2003).

Tabla 1: Poderes reflectantes (RIR) y reflexiones características utilizados para el análisis semicuantitativo (d: distancia interplanar).

Mineral	d (Å)	RIR
Quartz	3,34	2,33
Kaolinite	7.1	1,08
Calcite	3,03	2,08
Muscovite	10	0,18
K Feldspar	3,25	3,12
Plagioclase	3,19	3,12

4.4. Microscopía Óptica de luz transmitida

A partir de los datos de DRX, se seleccionaron muestras para elaborar láminas delgadas. En concreto se prepararon 7 láminas con el objeto de caracterizar, en una primera aproximación, la textura de las muestras estudiadas mediante microscopía óptica de luz transmitida.

4.5. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

Para una caracterización textural más precisa, se utilizaron las 7 láminas delgadas para el estudio por FESEM. En el caso de la muestra de caolín, se analizó la muestra en polvo.

Todas las muestras se secaron a 60°C, se recubrieron con carbono para hacerlas conductoras de los electrones y se mantuvieron en condiciones de alto vacío hasta el momento de analizarlas en el microscopio.

Finalmente, las muestras fueron analizadas en el microscopio Carl Zeiss MERLIN™ obteniendo imágenes de electrones retrodispersados (imágenes composicionales) y análisis químicos (tipo EDS, Energy Dispersive) a partir de las láminas delgadas e imágenes de electrones secundarios (imágenes de morfología) de la muestra de caolín.

5. Contexto geológico

El yacimiento de caolín de Burela está relacionado con rocas ígneas ácidas intrusivas y rocas volcánicas, situado en el cinturón Varisco de Galicia (NW de España) y geológicamente localizado en la Zona Asturoccidental-Leonesa (WALZ, West Asturian-Leonese Zone) (Fig. 2), uno de los mayores terrenos tecto-estratigráficos en los que el Macizo Ibérico está subdividido clásicamente. La WALZ expone los metasedimentos desde el Precámbrico hasta el Devónico que experimentan los efectos de la orogenia Varisca entre el Devónico Tardío y el Carbonífero Tardío (Galán et al., 2016) alterando el granito existente hasta llegar a la formación de caolín.

El caolín de este yacimiento está asociado además a felsitas del Cámbrico Inferior, intercaladas con cuarcitas, micaesquistos y metapelitas (Bauluz, 2023), el cual fue fuertemente plegado durante la orogenia Varisca. Las canteras principales de caolín en Burela son San Andrés y Ramón Fazouro. Estos yacimientos se ubican en la formación Cándana Inferior la cual está constituida, fundamentalmente, por cuarcitas de color grisáceo, blanquecino, amarillento o rosado (este último debido a impregnaciones ferruginosas), muy recrystalizadas, adoptando a veces un aspecto de cuarzo puro (Martínez-Alvarez et al., 1977). El diferente comportamiento mecánico de las capas de caolín y el resto de rocas generó, durante el plegamiento, numerosos deslizamientos ocasionando que las capas de caolín sean morfológicamente muy variables.

En los alrededores de Burela, es destacable la presencia de los siguientes elementos estructurales:

- Sinclinal tumbado de Villadrid,
- Falla de Areoura
- Anticlinal acostado de Villamea,

De los anteriores, el sinclinal tumbado de Villadrid es la estructura más destacable y claramente discernible en el conjunto geológico metasedimentario y que se desarrolla con amplitud encontrándose, asimismo, replegado.

Según los datos aportados por Martínez-Alvarez et al. (1977), el complejo granítico y metasedimentario de Burela está afectado por la región occidental del flanco inferior del sinclinal de Villadrid ya que el sinclinal de Villadrid tiene dos partes características separables y separadas por la falla de Areoura y es la región occidental de esta, coincidiendo con las elevaciones orográficas de la sierra de Pelobrinco donde se desarrolla un conjunto cuarcítico muy plegado que se relaciona por el oeste con el complejo granítico y metasedimentario de Burela. La masa cuarcítica plegada tiene ejes sensiblemente orientados al N y buzamiento de los flancos y esquistosidad axial constante hacia el O. En detalle, el plegamiento de esta masa cuarcítica presenta un estilo isoclinal con destacadas manifestaciones disarmónicas y desarrollo de una estructuración de transposición muy clara por zonas.

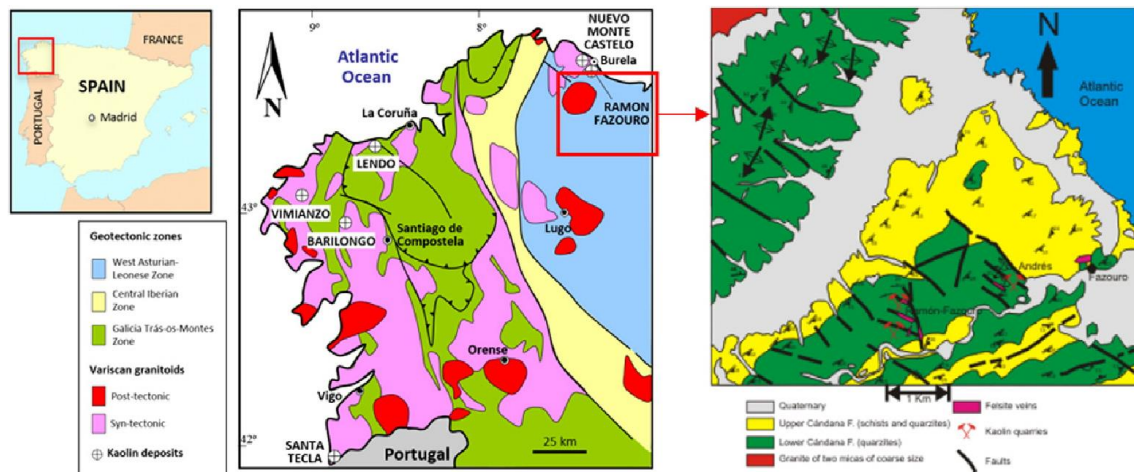


Fig. 2: Mapa regional geológico de Galicia (NW de España) con la localización del depósito de caolín estudiado (Galán et al., 2016).

6. Resultados

6.1. VISU

Las muestras de granito fresco (Fig. 1A y 1B) son homogéneas, tienen una cohesión alta y presentan colores blancos y marrones con algunos minerales negros indicando que es una roca mesocrática, con textura fanerítica de grano medio-grueso, pudiéndose identificar con facilidad granos de cuarzo, plagioclasa y mica.

En cuanto a las muestras de granito alterado (Fig. 1C y 1D), son homogéneas y tienen una cohesión media, presentan colores blancos con escasos minerales negros,

indicando que se trata de una roca leucocrática, con textura fanerítica de grano fino-medio, pudiéndose identificar granos de cuarzo y mica.

Por otro lado, las muestras de granito superalterado (Fig. 1E) son homogéneas, tienen cohesión baja y presentan colores blancos con escasos minerales negros indicando que es una roca leucocrática, con textura fanerítica de grano fino, pudiéndose identificar con dificultad granos de mica.

Por último, la muestra de caolín (Fig. 1F) fue extruida por la empresa para facilitar su almacenamiento y transporte, presenta una textura afanítica, aspecto terroso y brillo mate.

El análisis de VISU refleja que conforme las muestras están más alteradas, las rocas pierden cohesión, los minerales van adquiriendo tamaños más pequeños e incluso algunos no son reconocibles o visibles a simple vista.

6.2. DRX

En la tabla 2 se muestra la composición mineralógica de todas las muestras analizadas y su análisis semicuantitativo.

En las muestras de granito fresco se observa que están formadas por cuarzo y moscovita y cantidades menores de feldespato potásico y plagioclasa. En ambos casos se han detectado indicios de caolinita.

En cuanto a las muestras de granito alterado se observa que están formadas por cuarzo, en proporción mayor que en el granito fresco, y cantidades menores, con respecto al granito fresco, de moscovita junto a feldespato potásico. En ambos casos se han detectado indicios de plagioclasa y caolinita.

Por otro lado, las muestras de granito superalterado se observa que están formadas por cuarzo y moscovita y cantidades menores de caolinita. En la muestra BU-C1 se ha detectado indicios de plagioclasa.

Por último, las muestras de caolín están formadas exclusivamente por caolinita.

Tabla 2: Composición mineralógica de muestra global de las muestras analizadas. Qtz: Cuarzo, Ms: Moscovita, Kf: Feldespato potásico, Plag: Plagioclasea, Caol: Caolinita.

Muestra	Descripción	Muestra global (% en peso)				
		Qtz	Ms	Kf	Plag	Caol
BU-G1	Granito fresco	43	33	13	9	<5
BU-G2	Granito fresco	52	32	8	7	<5
BU-GA1	Granito alterado	68	15	12	<5	<5
BU-GA2	Granito alterado	69	18	6	<5	<5
BU-C1	Granito superalterado	83	-	-	<5	12
BU-C2	Granito superalterado	37	47	-	-	15
BU-CAOL1	Caolín	-	-	-	-	100
BU-CAOL2	Caolín	-	-	-	-	100

6.3. FESEM

En el FESEM se ha observado que las muestras correspondientes al granito fresco presentan textura fanerítica (Fig. 3A) en la que los minerales principales son cuarzo, micas, albita y feldespato potásico. Como mineral secundario se observa caolinita y como accesorios se han identificado óxidos de hierro, monacita, fosfatos con tierras raras, circones y apatito.

El cuarzo presenta un tamaño desde 200 micras hasta 4 mm con forma subidiomorfa hasta alotriomorfa. Las micas presentan un tamaño que va desde 100 micras hasta 2 mm con forma idiomorfa y se ha podido identificar moscovitas y biotitas. La caolinita presenta tamaños desde menores de 1 micra hasta tener crecimientos que alcanzan 100 micras con forma idiomorfa. La caolinita se observa entre las láminas de mica, desplazándolas (Fig. 3B). Además, la caolinita también se ha observado en los bordes de las láminas de mica, en forma de agregados laminares tamaño inferior a 2 micras (Fig. 3B).

La albita presenta tamaños desde las 15 hasta las 300 micras con forma subidiomorfa. En su interior se aprecian huecos dentro de los cuales se ha identificado caolinita (Fig. 3C). Los feldespatos potásicos presentan un tamaño desde 200 micras hasta 2 mm con forma idiomorfa.

Entre las fases accesorias, los óxidos de hierro presentan tamaños hasta las 10 micras con forma idiomorfa, mientras que los fosfatos con tierras raras presentan tamaños entre 15-20 micras con forma idiomorfa a subidiomorfa y los circones presentan tamaños hasta 7 micras, normalmente con forma idiomorfa.

En la Tabla 3 se muestran algunos análisis representativos de los fosfatos con tierras raras y de circón. Cabe destacar la presencia de bajas proporciones de elementos radiactivos, como Th y U. Por otro lado, la presencia de P en los análisis de circón puede estar relacionada con la presencia de microinclusiones de apatito en el circón.

Tabla 3. Análisis químicos (% en peso) representativos de fosfato con tierras raras y circón en las muestras de granito fresco.

Elemento (% en peso)	Fosfato con tierras raras	Circón
O	26	36
Mg	-	<5
Al	<5	<5
Si	<5	9
P	11	<5
Ca	<5	<5
Fe	<5	<5
As	<5	-
Y	-	<5
Zr	-	41
La	16	-
Ce	24	-
Pr	<5	-
Nd	10	-
Sm	<5	-
Gd	<5	-
Hf	-	<5
W	-	<5
Th	<5	-
U	-	<5

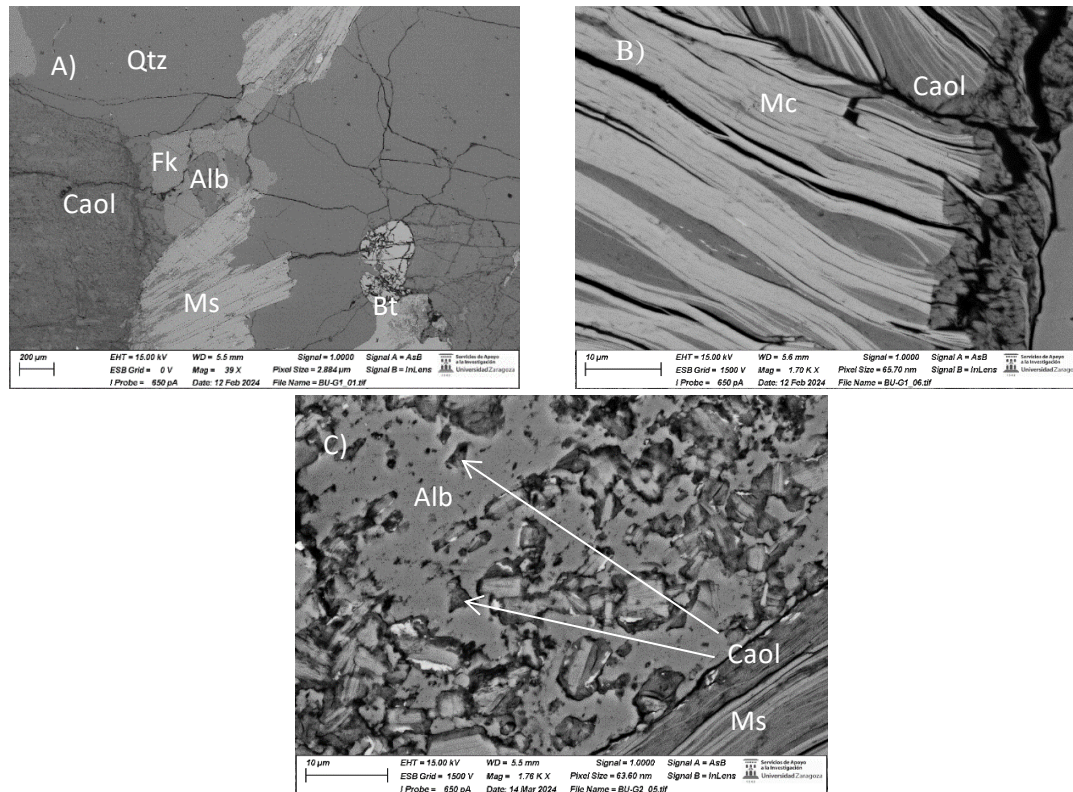


Fig. 3: Imágenes de microscopía electrónica de barrido: A) La imagen muestra la textura del granito fresco y el desplazamiento de las láminas de moscovita (Ms) y biotita (Bt) debido al crecimiento de la caolinita (Caol) entre las láminas de estas. B) Desplazamiento de las láminas de mica (Mc) debido al crecimiento de la caolinita (Caol) entre las láminas y agregados minerales de caolinita en los extremos de las láminas de mica. C) Huecos presentes en la albita (Alb) con caolinita (Caol) en su interior.

En cuanto a las muestras correspondientes al granito alterado, se ha observado que presentan textura fanerítica (Fig. 4A) en la que se observan como minerales principales cuarzo, moscovita, micas y feldespato potásico, como mineral secundario caolinita y como minerales accesorios óxidos de hierro, óxidos de titanio, fosfatos con tierras raras y circón.

El cuarzo, normalmente idiomorfo, presenta un tamaño desde 50 micras hasta 2 mm. El feldespato potásico presenta un tamaño desde 200 micras hasta 2 mm. En los feldespatos potásicos aparecen huecos en los que se observa caolinitas en su interior (Fig. 4A).

Las micas presentan un tamaño que va desde 20 micras hasta 2 mm con forma idiomorfa y se han observado dos tipos diferentes de micas: moscovitas y biotitas. La caolinita presenta tamaños desde menores de 1 micra hasta tener crecimientos que alcanzan los 2 mm con forma idiomorfa. La caolinita, como en las muestras de granito fresco, crecen entre las láminas de mica, desplazándolas (Fig. 4B y 4C). La proporción relativa de caolinita frente a las láminas de mica en estas muestras es algo mayor que en el caso de las muestras de granito fresco. Además, en ocasiones, se han observado zonas formadas prácticamente exclusivamente por caolinita, con tamaños inferiores a 20 micras (Fig. 4C)

Los óxidos de hierro y óxidos de titanio presentan tamaños similares de hasta 100 micras con forma idiomorfa. Los fosfatos con tierras raras presentan tamaños de hasta 15 micras con forma subidiomorfa y los circones presentan tamaños hasta 70 micras con forma idiomorfa.

Al analizar químicamente los fosfatos con tierras raras y los circones con apatito, estos tienen concentraciones parecidas a los de las muestras de granito fresco (Tabla 3). Sin embargo, al analizar químicamente los óxidos de hierro y los óxidos de titanio, estos presentan elementos radiactivos (U) en cantidades muy bajas, a diferencia de los óxidos de hierro de las muestras de granito fresco, en los que no se detectaron estos elementos (Tabla 4).

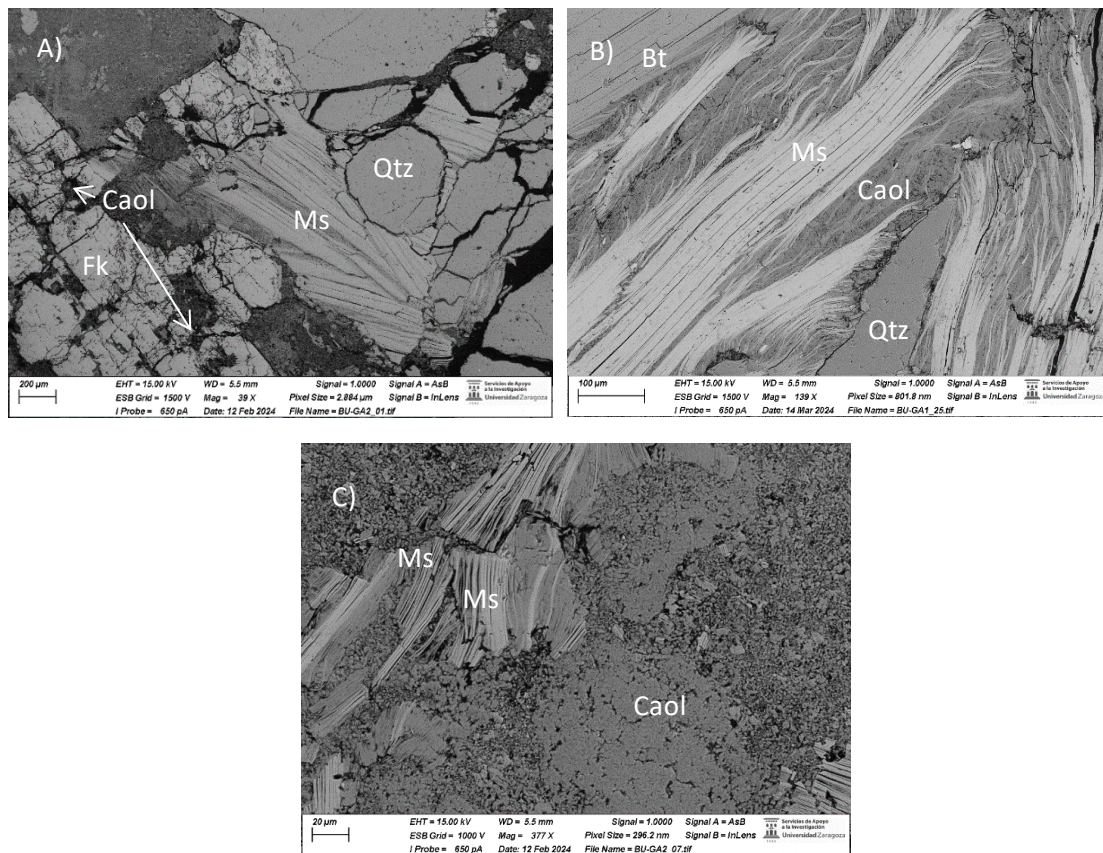


Fig. 4: Imágenes de microscopía electrónica de barrido: A) La imagen muestra la textura del granito alterado y aparición de los huecos que se producen en el feldespato potásico (Fk) en los que dentro se localiza caolinita (Caol). B) Desplazamiento de las láminas de moscovita (Ms) y biotita (Bt) debido al crecimiento de la caolinita entre las láminas de estas. C) Localización de acumulaciones de caolinita en la muestra y desplazamiento de las láminas de moscovita (Ms) debido al crecimiento de la caolinita entre las láminas de estas.

Tabla 4. Análisis químicos (% en peso) representativos de óxidos de hierro y óxidos de titanio en las muestras de granito alterado.

Elemento (% en peso)	Óxido de Fe	Óxido de Ti
O	40	38
Mg	<5	-
Al	11	<5
Si	17	<5
P	-	-
K	8	-
Ca	-	<5
Ti	<5	60
Mn	<5	-
Fe	18	-
Nb	-	<5
U	<5	<5

Por otro lado, las muestras correspondientes al granito superalterado presentan textura fanerítica en la que aparecen como minerales principales cuarzo, feldespato potásico, moscovita y caolinita como mineral secundario y como minerales accesorios óxidos de titanio y circón.

El cuarzo presenta tamaños desde 20 micras hasta 2 mm con forma subidiomorfa y los feldespatos potásicos alcanzan tamaños de hasta 200 micras con forma subidiomorfa. Estos dos minerales presentan bordes con signos de disolución por alteración, en relación con los que se aprecia la presencia de caolinita (Fig. 5A).

La moscovita presenta tamaños desde 10 micras hasta 400 micras con forma idiomorfa y la caolinita presenta tamaños desde inferior a 1 micra hasta llegar a alcanzar 500 micras en el caso de agregados. Se observa, como se ha comentado en las muestras de granito fresco y alterado, entre las láminas de moscovita. En estas se aprecia que la proporción relativa de caolinitas es alta con respecto a las láminas de moscovita quedando, en algunos casos, muy pocas láminas de mica (Fig. 5B). Como en los casos anteriores, la caolinita desplaza a las láminas de mica. En ocasiones, se aprecian agregados de caolinita de tipo libro (Fig. 5B y 5C), con desarrollos de espesor de hasta 1 micra y diámetros de hasta 70 nanómetros.

Los óxidos de titanio presentan tamaños hasta 50 micras con forma idiomorfa y el circón presenta tamaños hasta 8 micras con forma subidiomorfa.

Al realizar los análisis químicos de algunos cristales de circón, se ha encontrado que presentan tierras raras y elementos radiactivos en cantidades muy bajas, mientras que el análisis químico de los óxidos de titanio muestra que no tienen elementos radiactivos (Tabla 5).

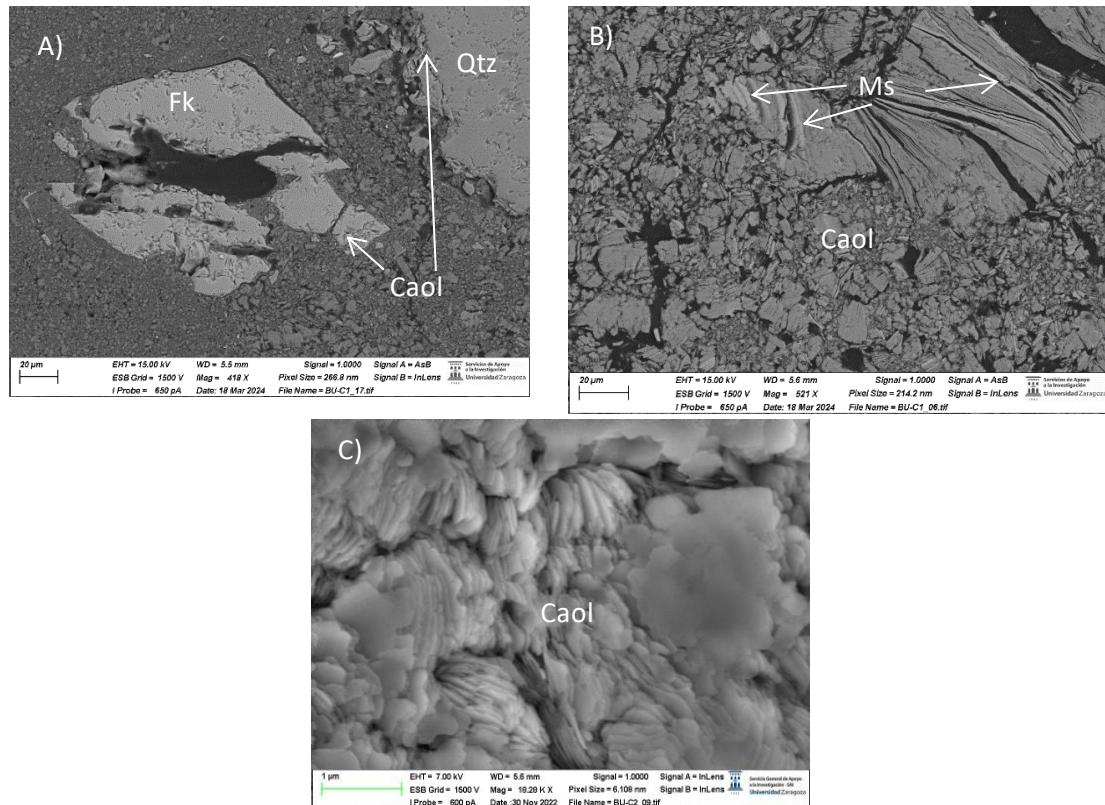


Fig. 5: Imágenes de microscopía electrónica de barrido: A) La imagen muestra la textura del granito superalterado y la aparición de huecos signos de alteración en los bordes de feldespato potásico (Fk) y cuarzo (Qtz) en los que dentro se localiza caolinita (Caol). B) Desplazamiento de las láminas de moscovita (Ms) debido al crecimiento de la caolinita (Caol) entre las láminas de estas, donde se llegan a observar que algunos crecimientos han causado que queden muy pocas láminas de moscovita, con espesores de hasta 1 micra. C) Imagen de electrones secundarios de agregado de tipo libro de caolinita (Caol).

Tabla 5. Análisis químicos (% en peso) representativos de circón y óxidos de titanio en las muestras de granito superalterado.

Elemento (% en peso)	Circón	Óxido de Ti
O	33	38
F	<5	-
Al	<5	<5
Si	7	<5
P	6	-
Ca	<5	<5
Sc	<5	-
Ti	<5	60
Fe	<5	-
Y	5	-
Zr	41	-
Nb	-	<5
Yb	<5	-
Hf	<5	-
Th	<5	-
U	<5	<5

Por último, en la muestra de caolín se observó la apariencia exclusivamente de caolinita en forma de agregados en libro (Fig. 6A), los cuales tienen espesores de hasta 1 micra y las láminas de caolinita llegan a tener un diámetro de hasta 3 micras (Fig. 6B). Además, las caolinitas presentan formas predominantemente idiomorfas y sección hexagonal (Fig. 6B).

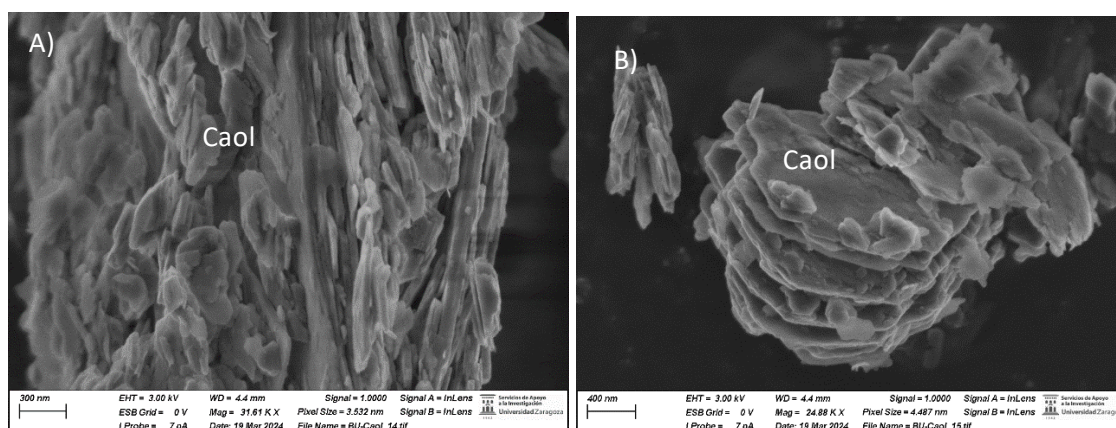


Fig. 6: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de electrones secundarios: A) Agregado de tipo libro de caolinita (Caol) en el que se aprecia el espesor inferior a una micra de las láminas que lo componen. B) Agregado de tipo book de caolinita (Caol). Se aprecia el carácter idiomorfo y la sección hexagonal de las láminas de caolinita que lo componen. El diámetro es de 2 micras.

7. Discusión de los resultados

Los resultados obtenidos indican que incluso en la muestra clasificada como granito fresco ya existen evidencias de alteración, como indican los resultados de DRX, que pusieron de manifiesto la existencia de indicios de caolinita, y las observaciones realizadas al SEM, en que se ha observado la presencia de caolinita.

Al comparar los datos obtenidos de DRX en la tabla 2 entre el granito fresco y el granito alterado, se observa que los datos obtenidos entre estas dos muestras no se diferencian mucho, excepto en la reducción en el contenido en moscovita que pasan de un 33% en el granito fresco a un 15% en el granito alterado. Esto significaría que, entre estos dos tipos de muestras, el flujo hidrotermal sería débil y que la alteración habría afectado fundamentalmente a las micas.

Además, al comparar los datos obtenidos del DRX en la tabla 2 entre el granito fresco, el granito alterado y el granito superalterado, se observa que el granito superalterado ha cambiado bastante su composición ya que se ha pasado de identificarse indicios caolinita a observarse hasta un 12% de este mineral en el granito superalterado. Esto indicaría que en la muestra de granito superalterado habría un mayor flujo hidrotermal que causaría una mayor alteración del granito.

Al SEM, en las muestras de granito fresco, la caolinita aparece entre las láminas de cristales de mica, a veces desplazándolas, por lo que se puede pensar que el crecimiento de caolinita se ve favorecido en estos lugares y es, probablemente, el resultado de la transformación de la mica original del granito. Esto mismo se ha observado en las muestras de granito alterado y granito superalterado donde se han observado mayores proporciones relativas de caolinita frente a las láminas de mica con respecto a los observados en los granitos frescos, lo cual podría estar apoyando que la formación de caolinita es el resultado de la transformación a partir de la mica original. Este tipo de transformaciones se han observado en los trabajos de Bauluz et al. (2014) y Yuste et al. (2015), aunque en relación con procesos de meteorización química, y, como indican estos autores, apuntaría a que las micas sirven como sustrato para el crecimiento de la caolinita. No obstante, no se han observado evidencias texturales de alteración o transformación de las láminas de mica en ninguna de las muestras de granito fresco, granito alterado y granito superalterado.

En las muestras de granito fresco, se ha observado caolinita en huecos en albita que podrían ser producto de su disolución como consecuencia de la alteración hidrotermal. Además, en las muestras de granito alterado, se ha observado caolinita en lo que, como en el caso de la albita, podrían ser huecos producto de la disolución del feldespato potásico. Por otro lado, en las muestras de granito superalterado, se han observado evidencias de alteración y disolución de los bordes y el interior de feldespato potásico y de cuarzo. En relación con esos signos, se ha observado la presencia de caolinita. Estos hechos apoyan que estas muestras han sufrido un mayor grado de alteración. A su vez, esto indicaría que habría una relación alta de fluido/roca en el

proceso de alteración ya que no se observan fases intermedias entre los feldespatos o cuarzos y las caolinitas (Bauluz et al., 2014).

El hecho de que los circones analizados en el granito fresco contengan U, y el hecho de que este mismo elemento se encuentre en los óxidos de Fe y Ti en las muestras de granito alterado, puede sugerir que los fluidos hidrotermales responsables de la alteración han disuelto parte de los circones y dicho elemento ha pasado al fluido, incorporándose a los óxidos. Esto puede verse apoyado por el hecho de que los óxidos se observan idiomorfos, lo que indicaría que son neoformados. Según los datos aportados por Bardelli et al. (2018), el elemento U presenta una alta movilidad por lo que parece factible que, durante la alteración hidrotermal, parte de este elemento habría pasado al fluido hidrotermal debido a la disolución parcial de los circones. Además, según Bardelli et al. (2018), el elemento Nb adquiriría una mayor solubilidad y movilidad debido a la presencia del uranio en los circones y podría incorporarse junto al U en estos mismos óxidos durante la alteración, de acuerdo con los análisis de estos óxidos en las muestras de granito alterado, que muestran trazas del elemento Nb, de acuerdo con los análisis de estos óxidos en las muestras de granito alterado, que muestran trazas del elemento Nb.

En las muestras de caolín, se observa un gran desarrollo de caolinita, en forma de agregados en libro, en relación con el máximo grado de alteración hidrotermal. Las características texturales de esta caolinita son similares a las descritas por Fernandez-Caliani y Cantano (2010), con un elevado grado de ordenación en la disposición de las láminas de caolinita en dichos agregados, y formadas por procesos de disolución/cristalización en paleosuelos lateríticos con una alta relación fluido/roca, por lo que en el caso del granito de Burela, y como ya se ha comentado, la alteración hidrotermal se caracterizaría por una ratio elevada fluido/roca, más alta a mayor grado de alteración.

8. Conclusions

From the results obtained, it can be observed that:

- Granite does not undergo significant changes in the mineralogical composition during the stages of the fresh granite to the altered granite samples since these samples show a great similarity between their mineralogical compositions indicating a low degree of action of the hydrothermal fluids causing the alteration, while the mineralogical composition of super-altered granite samples show a significant increase in kaolinites and a decrease in the contents of quartz and feldspars that were analyzed in the sample indicating a greater action of the hydrothermal fluids causing the alteration.
- The hydrothermal alteration undergone by the samples suggest a high fluid/rock ratio since no intermediate alterations are observed between the

feldspars or quartz and kaolinite during the dissolution/crystallization processes that occur due to the alteration.

- Kaolinite uses mica sheets as a substrate to grow since no traces of alteration are observed in the mica sheets.
- During alteration, partial dissolution of uranium in zircons and niobium occurs, incorporating them into the oxides formed during the alteration.
- Kaolinite formed at the end of the alteration present a high degree of development of the kaolinite particles, in the form of book-shaped aggregates, due to the dissolution/crystallization processes that have occurred during the alteration.
- All these evidences imply intense dissolution processes of the igneous silicates and crystallization of clays such as kaolinite.

9. Bibliografía

Barahona, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evolución de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral, Univ. de Granada, 398p.

Bardelli, F. M., Parra, F. J. y Lira, R. (2018): Minerales accesorios y procesos de alteración del granito La Chinchilla, sierra de Velasco, La Rioja: aspectos mineralógicos y geoquímicos en su relación con mineralización uranífera. Revista De La Asociación Geológica Argentina, 75: 134-151.

Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M. J. y Canudo, J. I. (2014): Early kaolinization of detrital Weald facies in the Galve Sub-basin (Central Iberian Chain, north-east Spain) and its relationship to palaeoclimate. Cretaceous Research, 50: 214-227.

Bauluz Lázaro, B. (2023): Arcillas: desde la génesis a las aplicaciones. Real Academia De Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales De Zaragoza, 59 p.

Berry, L.G. (1974): Selected Powder Diffraction Data for Minerals. Swarthmore, JCPDS, 833p.

Fernández-Caliani, J. C. y Cantano, M. (2010): Intensive kaolinization during a lateritic weathering event in South-West Spain: Mineralogical and geochemical inferences from a relict paleosol. Catena, 80: 23-33.

Galán, E., Aparicio, P., Fernandez-Caliani, J.C., Miras, A., Márquez, M.G., Fallick, A. E. y Clauer N. (2016): New insights on mineralogy and genesis of kaolin deposits: The Burela kaolin deposit (Northwestern Spain). Applied Clay Science, 131: 14–26.

Hillier, S. (2000): *Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. Clay Minerals*, 35, 291-302.

Hillier, S. (2003): *Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by X-ray powder diffraction (XRPD). International Association of Sedimentologists. Spec. Publ. 34*, pp. 213-251.

Martínez-Alvarez, J. A., Torres-Alonso, M. y Gutiérrez-Claverol, M. (1977): *Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 9 (Foz) y memoria. IGME, Madrid*. 44 p.

Schultz, L.C. (1964): *Quantitative interpretation of mineralogical composition from XRay and chemical data for the Pierre Shale. U.S.G.S. Prof. Paper 391-C*, 31 p..

Smtih, D.K. y Johnson, G.G. Jr. (2000): *Digitized Database Quantification, DDBQ, Analysis of Complex Mixtures using Fully Digitized Patterns. JCPDS - International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis*, 42: 276-286.

Yuste, A., Bauluz, B. y Mayayo, M. J. (2015): *Genesis and mineral transformations in Lower Cretaceous karst bauxites (NE Spain): climatic influence and superimposed processes. Geological Journal*, 50(6): 839-857.